

**INSULATING LAYER SYSTEM FOR GAVANICALLY SEPARATING CIRCUITS****Patent number:** JP8506906T**Publication date:** 1996-07-23**Inventor:****Applicant:****Classification:**






**- international:** *G01N27/41; B32B18/00; G01N27/406; G01N27/407; H01B3/00; H01B3/12; G01N27/41; B32B18/00; G01N27/406; G01N27/407; H01B3/00; H01B3/12; (IPC1-7): G01N27/41; G01N27/41; H01B3/00*

**- european:** *B32B18/00; G01N27/406D; G01N27/407; G01N27/407B; G01N27/407D; H01B3/12*

**Application number:** JP19950515873T 19941126

**Priority number(s):** WO1994DE01397 19941126; DE19934342033 19931209; DE19944439883 19941108

**Also published as:**

 WO9516199 (A1)  
 EP0683895 (A1)  
 EP0683895 (A0)  
 CN1117761 (A)  
 EP0683895 (B1)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for JP8506906T.

Abstract of correspondent: **WO9516199**

An insulating layer system, in particular for gas sensors, has at least one electroconducting solid electrolyte layer (10), an electroconducting layer (20) and at least one electro-insulating (13) arranged between the solid electrolyte layer (10) and the electroconducting layer (20). The material of the insulating layer (13) contains before sintering pentavalent niobium or tantalum metal oxides as additive, and the additive can diffuse during sintering into the adjacent solid electrolyte layer (10).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-506906

(43) 公表日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I		
G 0 1 N 27/41					
H 0 1 B 3/00		Z 7244-5L		G 0 1 N 27/46	3 2 5 Z
		7363-2 J			3 2 5 D
		7363-2 J			
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 20 頁)					
(21)出願番号	特願平7-515873				
(86)(22)出願日	平成6年(1994)11月26日				
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)8月9日				
(86)国際出願番号	P C T / D E 9 4 / 0 1 3 9 7				
(87)国際公開番号	W O 9 5 / 1 6 1 9 9				
(87)国際公開日	平成7年(1995)6月15日				
(31)優先権主張番号	P 4 3 4 2 0 3 3 . 8				
(32)優先日	1993年12月9日				
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)				
(31)優先権主張番号	P 4 4 3 9 8 8 3 . 2				
(32)優先日	1994年11月8日				
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)				
(71)出願人	ローベルト ボッシュ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 70442 シュツットガ ルト ポストファッハ 30 02 20				
(72)発明者	フリーゼ, カール-ヘルマン ドイツ連邦共和国 71229 レオンベルク シュトローゴイシュトラッセ 13				
(72)発明者	ガイエル, ハイנטツ ドイツ連邦共和国 70499 シュツットガ ルト リンデンバッハシュトラッセ 29				
(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外 3 名)				
最終頁に続く					

(54) 【発明の名称】 電流回路の電氣的分離のための絶縁層系

## (57) 【要約】

少なくとも1つの導電性固体電解質層 (10)、1つの導電層 (20) 及び、該固体電解質層 (10) と該導電層 (20) の間に少なくとも1つの電気絶縁層 (13) を有する絶縁層系、殊にガスセンサのための絶縁層系について提案されている。絶縁層 (13) の材料は、焼結前にニオブもしくはタンタルの5価の金属酸化物を添加物質として含有しており、この場合、該添加物質は、焼結の際に境界を接する固体電解質層 (10) の中に拡散することができる。

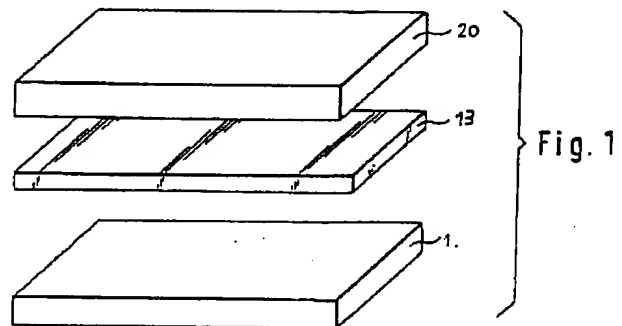


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

1. 1つの導電性固体電解質層(10、11)を有しかつ導電性固体電解質層(10、11)と導電層(19、20、30)の間に1つの導電層と少なくとも1つの電気絶縁セラミック層(13)を有する、電流回路の電气的分離のための絶縁層系において、絶縁層(13、14、15、18)の少なくとも1つの材料がニオブもしくはタンタルの5価の金属酸化物を添加物質として焼結前に含有していることを特徴とする、電流回路の電气的分離のための絶縁層系。

2. 添加物質が絶縁層(13、14、15、18)の容量に対して10容量%までの容量比で存在している、請求項1記載の層系。

3. 絶縁層(13、14、15、18)が酸化アルミニウム、フォステライト、フォステライトー／ペリクレーズー共晶、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $2MgO \cdot SiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ もしくは $Dy_2O_3$ 又はこれら物質の混合物からなる、請求項1記載の層系。

4. 絶縁層(13、14、15、18)が、熱膨張係数が固体電解質層(10、11)の熱膨張係数の少なくとも90%である材料からなる、請求項3記載の層系。

5. 絶縁層(13、14、15、18)の熱膨張係

数が固体電解質層(10、11)の熱膨張係数と同じであるか又は固体電解質層(10、11)の熱膨張係数より大きい、請求項3記載の層系。

6. 絶縁層(13、14、15、18)が少なくとも1つの絶縁層及び少なくとも1つの適合層からなり、この場合、適合層は固体電解質層(10、11)と境界を接して配置されており、かつ添加物質が固体電解質層(10、11)に隣接する適合層中に少なくとも含有されている、請求項1記載の層系。

7. 適合層が固体電解質層(10、11)及び絶縁層の材料成分を含有している、請求項6記載の層系。

8. 適合層中に固体電解質層(10、11)及び絶縁層の材料成分が同じ容量比で含有されている、請求項7記載の層系。

9. 種々の材料組成の複数の適合層が存在し、この場合、固体電解質層(10

、11) の材料成分の濃度が固体電解質層に向かって増大する、請求項7記載の層系。

10. 添加物質の濃度が固体電解質層(10、11)に向かって増大する、請求項9記載の層系。

11. 付加的に絶縁層(13、14、15、18)にさらにもう1つの絶縁層が備えられておりかつ絶縁層とさらなる絶縁層の間に発熱体(19、30)が配置されている、請求項1から10までのいずれか1項に記載の層系。

12. ガスセンサの感度領域の方へ向けられた絶縁層(13、14、15、18)が感度領域の方とは反対に向けられた絶縁層より高い熱伝導率を有する、請求項11記載の層系。

13. 絶縁層(13、14、15、18)及び／又はさらなる絶縁層の材料に焼結助剤及び／又は気孔形成剤が添加されている、請求項1から12までのいずれか1項に記載の層系。

14. 固体電解質層(10、11)が安定化された二酸化ジルコニウム及び／又は安定化された二酸化ハフニウムからなり、この場合、安定化のために三酸化ジイットリウム及び／又は三酸化ジイッテルビウムが存在している、請求項1記載の層系。

## 【発明の詳細な説明】

## 電流回路の電氣的分離のための絶縁層系

## 公知技術水準

本発明は、請求項1記載の上位概念による絶縁層系に関する。この種の層系は、加熱装置が結合されている、固体電解質を基礎とするガスセンサに使用される。欧州特許出願公開第189038号明細書(A3)からガスセンサのための絶縁層系は、公知である。 $ZrO_2$ からなるセラミック固体電解質支持体を導電性発熱体から電気絶縁するために、例えば適合層が配置されている。この種の層系の適合層は、 $ZrO_2$ と $Al_2O_3$ の混合物からなる。この電気絶縁作用は、不満足なままである。

本発明の課題は、改善された絶縁性及び固体電解質への良好な熱伝導を有する絶縁層系を提供することである。

## 本発明の利点

メイン・クレームに記載された絶縁層系は、固体電解質層と導電層の間の電氣的分離が、絶縁層の膜厚が高められることなく改善される利点を有する。絶縁作用が同時に改善されることが、添加物質の5価の陽イオンが焼結工程の際に固体電解質層のホスト格子の中に拡散することによって達成される。

サブ・クレームに記載された措置によって、メイン・クレームに記載された層系の有利な実施態様が可能である。一方で固体電解質層中での絶縁作用が達成され、しかしもう一方で固体電解質のイオン導電率が過度に損なわれない添加物質の容量比の選択は、特に有利である。 $ZrO_2$ -固体電解質と結合した $Nb_2O_5$ が特に適当な添加物質であることが明らかである。固体電解質層及び絶縁層の熱膨張係数が相互に適合している場合は、良好な耐熱衝撃性にとって特に有利である。このことは、一方で、固体電解質層及び絶縁層の材料成分を含有する適合層が固体電解質層と絶縁層の間に挿入されることによって行なうことができる。他の可能性は、絶縁層の材料を、該絶縁層の熱膨張係数が固体電解質層の熱膨張係数に近似であるように選択することにある。この種の材料は、例えばフォルステライト又はフォルステライト／ベリクレーズである。しかし絶縁層のために、固

体電解質層の材料より高い熱膨張係数を有する材料を選択することもまったく可能である。このことによって、固体電解質が引張応力より良好に圧応力に抵抗する事実が考慮される。

著しく良好な熱伝導を有する実施態様は、発熱体が、感度領域の方へ向けられた絶縁層が感度領域の方とは反対に向けられた別の絶縁層より高い熱伝導率を有している2つの絶縁層の間に埋め込まれている場合に達成される。このことから、ガスセンサの感度領域の方

向へ増大された熱伝導が生じる。

絶縁層と固体電解質層との焼結収縮率及び熱膨張係数の適合によって、耐熱衝撃性の増大及び絶縁層及び／又は固体電解質層の亀裂形成の回避が達成される。

もう1つ別の実施態様は、複数の適合層によって得られる。各適合層の材料成分の混合物が適当に選択される場合には、焼結の場合に適合層の個々の材料成分の濃度分布の改善された迅速な形成が行なわれる。

図

本発明の実施例は、図に示されており、かつ次の記載にて詳説されている。図1は、第1の実施態様の層系を示しており、図2は、2つの適合層を有する第2の実施態様の層系を示しており、図3は、支持体層中の発熱体を有する第3の実施態様の層系を示しており、図4は、ガスセンサの概略的な断面図を示しており、かつ図5は、 $MgO-SiO_2$ 相図を示している。

#### 実施例の記載

図1に示された絶縁層系は、固体電解質層10、導電層20及びこれら層の間にある絶縁層13からなる。この平面型層系は、例えば平面型ガスセンサの基本構造を形成し、この層系の場合には、固体電解質層10は、 $Y_2O_3$ により安定化された $ZrO_2$ 固体電解質である。絶縁層13は、例えば $Al_2O_3$ からなり、この層に焼結前に5容量%までの $Nb_2O_5$ もしくは $Ta_2O_5$ を添加する。導電層20は、例えば、金属、金属

合金もしくは導電性セラミックからなる帯状抵抗体である。ガスセンサのさらな

る機能要素は、図1には示されていない。

図1に示された層を相互に貼り合わせ、かつ引き続き、 $1200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で焼結する。この際、絶縁層13中に含有されている $\text{Nb}_2\text{O}_5$ もしくは $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の $\text{Nb}^{5+}$ もしくは $\text{Ta}^{5+}$ 一陽イオンは、境界を接する固体電解質層10中に拡散し、かつ固体電解質層10の界面に、固体電解質物質の電気抵抗をその領域内で増大させる作用を有するドーピング帯域が形成される。

このことによって、絶縁層13の絶縁作用を、該絶縁層の膜厚を高めることなく増大させることが可能である。絶縁層13の比較的大きな膜厚は、即ち、絶縁層13と固体電解質層10の間の付着性及び導電層20と固体電解質層10の間の熱伝導性を悪化させることになる。

安定化された $\text{ZrO}_2$ -セラミックもしくは $\text{HfO}_2$ -セラミックからなる固体電解質層10に対して、導電層20は、異なる熱膨張係数を有している。固体電解質層10と導電層20の間の熱膨張係数の平均化のために、図2の場合には絶縁層13は、絶縁層18と適合層14から形成されている。

絶縁層13の層の化学組成は、次の表1から明らかであり、この場合、製造のための容量比は、焼結前に調整される。表1中の $(\text{Y}_2\text{O}_3)$ の場合の括弧は、 $\text{Y}$

$_2\text{O}_3$ が5容量%までの小さな含量で置換物質として、基礎成分 $\text{ZrO}_2$ を安定化させながら置換することを意味する。 $(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ の場合の括弧は、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ が5容量%まで絶縁層13(試料1)もしくは適合層14、15の $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -混合物及び絶縁層18(試料2及び3)を置換することを意味する。全ての数字の記載は、製造すべき混合物の容量に関する。

表

層	13	14	15	18
試料 1 (図 1)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )			
試料 2 (図 2)		50:50 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )		$\text{Al}_2\text{O}_3$
試料 3 (図 3)		70:30 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )	30:70 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$
試料 4	フォルステライト ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )			
試料 5	70:30 フォルステライト : $\text{MgO}$ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )			

図 3 から、絶縁層系の別の実施例が明らかであり、この絶縁層系の場合には、導電層 20 として発熱体 19 が備えられている。さらにこの場合には該層系は、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の濃度分布の調整のための 2 つの適合層 14 及び 15 ならびに絶縁層 18 を有している。絶縁層 13 は、層 14、15 及び 18 からなる。発熱体 19 を絶縁材料、例えば  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる機械的保護層 21 によって覆う。

熱膨張係数の適合のために適合層 14 は、固体電解質層 10 の材料、即ち主成分と絶縁層 18 の材料、即ち副成分の混合物からなり、即ち、有利に、添加物質  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  もしくは  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を含有する  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の混合物からなる。

適合層 14 及び 15 を、平面型層系のために、固体電解質層 10 と導電性発熱体 19 の間に、少なくとも適合層 14 及び 15 ならびに絶縁層 18 からなる 10  $\mu\text{m}$  の層の間隔が生じる程度に設計した。図 3 による試料 3 の実施例の場合には、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  添加物質を適合層 15 のみに添加することは全く同様に可能であるが



、しかしながら、適合層15中の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ は、焼結後に、支持体10の抵抗性への影響をもたない。同様のことは、試料3及び試料2の絶縁層18に当てはまる。

層系を任意の形状で、例えば、フィンガー型プローブ (Fingersonde) の場合に見られる曲げられた層を用いて、実施することは可能である。さらに、適合層を

$\text{ZrO}_2$ 層と電極保護層の間に配置することは可能である。

本発明による層系の製造を第3の実施例 (図3、試料3) で説明する。第1の段階の場合には、固体電解質層10、例えば $\text{ZrO}_2$ 支持体 (グリーンシートもしくは成形された) の上に、厚さ $5\mu\text{m}$ の、二酸化ジルコニウム70容量部及び酸化アルミニウム30容量部からなる第1の適合層14 (該層は全体で第1の適合層14の材料95容量%及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 5容量%である) を印刷する。第2の段階の場合には2層からなる層系 (10、14) の上に、厚さ $5\mu\text{m}$ の第2の適合層15、例えば、二酸化ジルコニウム30容量部及び酸化アルミニウム70容量部からなる層 (該層は全体で適合層15の材料95容量%及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 5容量%である) を印刷する。第3の段階の場合には、3層からなる層系 (10、14、15) の上に、例えば純粋な酸化アルミニウムからなる絶縁層18を施与する。さらに最後に、サーメットもしくは導電性セラミックからなる導電性発熱体19及び絶縁性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆層21を付加する。選択的に該発熱体を上方へと1つの層系中に埋め込んでもよい。最終的な第5の段階の場合には、層系 (10、14、15、18、19、21) を常用の炉の1つで $1000^\circ\text{C}$ で仕上げ焼結する。

表1には、課題の解決に最適である種々の絶縁層系の例が記載されている。図2及び3の4層の層系もし

しくは5層の層系 (被覆層21を除く) の層の熱応力の最適な平均化及び良好な付着のために絶縁層13は、本質的に $10\mu\text{m}$ より厚くなってはならず、この結果、発熱体19から固体電解質層10までの十分な熱流が保証される。融剤として珪砂及びアルカリ土類金属酸化物を使用した。

図4に示された固体電解質センサは、ガス中の、殊に内燃機関の排ガス中の酸素含量を測定するために使用されるガスセンサである。このガスセンサは、限界電流原理によって機能し、この原理は、既にドイツ国特許出願公開第3811713号明細書に記載されている。

このガスセンサは、外部ポンプ電極 (Pumpelektrode) 12及び内部ポンプ電極17が備えられた酸素イオンを伝導する固体電解質11を有している。上記実施例の場合にはイットリウムにより安定化された二酸化ジルコニウムからなる固体電解質体11は、例えば、多くの薄片もしくはシートから構成されている。固体電解質11中には空洞が形成されており、この空洞は、平たい円筒形の拡散間隙25を形成し、この場合、測定ガスは、拡散通路35を経由して拡散間隙25に導かれる。ポンプ電極12及び17は、有利に拡散通路35を囲む環状に形成されており、かつ、測定ガスを触媒する多孔質材料、例えば白金もしくは白金サーメットからなる。外部ポンプ電極12は、有利に多孔質

保護層22で覆われている。発熱体30は、ポンプ電極12、17の方へ向けられた絶縁層13とポンプ電極12、17の方とは反対に向けられた絶縁層21との間に配置されている。絶縁層13にセラミック支持体23が境界を接しており、このセラミック支持体は、例えば同様に固体電解質シートである。

ガスセンサの製造については、ドイツ国特許出願公開第3811713号明細書が参照される。このドイツ国特許出願公開明細書には、使用される固体電解質シートならびに、各層及び電極の製造のために実施されるスクリーン印刷段階が記載されている。

同様に、上記の実施例を、ネルンスト原理によって作動する電気化学測定セルに適用することは可能である。ポンプセル (Pumpzelle) との相違点は、拡散間隙25が参照用通路を経由して参照ガス、例えば空気に導かれている点にのみある。この種の測定セルの場合には、一方の電極は測定ガスに暴露されており、かつ他方の電極は参照ガスに暴露されている。同様に該測定セルは、発熱体を用いて製造されており、その結果、この場合にも前記の問題が絶縁層と固体電解質の間に存在する。同様のことは、ネルンスト式セル及びポンプセルを有する、いわ

ゆる広帯域センサ (Breitbandsensoren) に当てはまる。

図5は、フォルステライト相  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  を有する、Bowen及びAndersen, Am. J. Sci. [4], 37, 48

8 (1914) による  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  の相図を示す。この図の場合には固体のフォルステライトは、相領域A及びB内に存在する。イットリウムにより安定化された  $\text{ZrO}_2$  固体電解質11に関連する絶縁層13及び21に適當である熱膨張係数を、フォルステライトならびに相領域A内に存在するペリクレースー／フォルステライト共晶は有している。フォルステライト70重量%及びペリクレース30重量%の組成は、特に適當である。相図の左方向で  $\text{SiO}_2$  に向かって  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  相の熱膨張係数は、減少する。フォルステライトと  $\text{SiO}_2$  の間の領域は、本発明に関する限りあまり重要ではない。従って相図では該領域は破線で示されている。

別の実施態様として、感度領域の方とは反対に向けられた絶縁層21を、感度領域の方へ向けられた絶縁層13の材料より小さな熱伝導率を有する材料から製造することは可能である。従って、感度領域の方向への意図された熱流が、ポンプ電極12、17を用いて達成される。フォルステライト70重量%及びペリクレース30重量%を含有するフォルステライトー／ペリクレースー共晶からなる絶縁層13と組み合わせられるこのような絶縁層21は、例えば純粋なフォルステライト層であるか又は僅かにペリクレース (例えば<5重量%) を含有するフォルステライト層である。

絶縁層13の材料には、例えば電子伝導物質ならび

にイオン伝導物質のごく僅かな含量という通常のことが純度に要求される。その上、絶縁層13、21の焼結活性は、相應する融剤添加物質によって適合させることができる。絶縁層の焼結活性は、原料の選択によって、例えば  $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  及び珪酸  $\text{Mg}$  を適當な混合比及び粒度で混合することによって制御することができる。絶縁層13と固体電解質11との間の望ましくない強い焼結反応を回避するために、固体電解質11は、共沈もしくは少なくとも前か焼された、イッ

トリウムにより安定化されたセラミックを使用することによって製造することもできるし、及び/又は、 $Zr^{4+}$  イオン半径からずれた陽イオン半径を有する絶縁層13のための材料を選択することによって製造することもできる。

次の表2は、イットリウムにより安定化された二酸化ジルコニウムとの比較による、絶縁層のための種々の材料の熱膨張係数、熱伝導率及び陽イオン半径の一覧を示している。

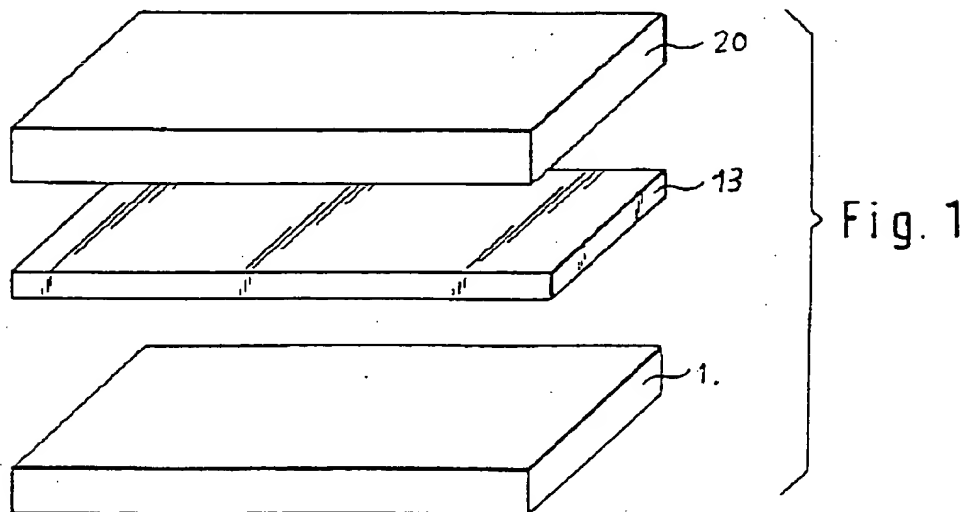
	熱膨張係数 $10^{-6} (^\circ C^{-1})$	熱伝導率	陽イオン半径 $r_i (A)$
MgO	11.6 - 10.5	> $Al_2O_3$	$Mg^{2+}: 0.66$
CaO	12.6	< $Al_2O_3$	$Ca^{2+}: 0.99$
SrO	13.5	<< $Al_2O_3$	$Sr^{2+}: 1.12$
BaO	> 10	<< $Al_2O_3$	$Ba^{2+}: 1.34$
2MgO SiO <sub>2</sub>	9.8 - 10.6	<< $Al_2O_3$ , >> PSZ/VSZ	$Mg^{2+}: 0.66$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 13	<< $Al_2O_3$	$La^{3+}: 1.06$
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 10	<< $Al_2O_3$	$Nd^{3+}: 0.995$
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 10	<< $Al_2O_3$	$Gd^{3+}: 0.94$
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 10	<< $Al_2O_3$	$Dy^{3+}: 0.91$
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化されたZrO <sub>2</sub>			$Y^{3+}: 0.89$
> 20% m-ZrO <sub>2</sub> 含有PSZ	9.0 - 9.8	<< $Al_2O_3$	
> 95% t-ZrO <sub>2</sub> 含有PSZ	10.0 - 10.8	<< $Al_2O_3$	$Zr^{4+}: 0.79$
7.8m/o Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有VSZ	10.0 - 10.8	<< $Al_2O_3$	
> 98% $Al_2O_3$	7 - 8		
90-96% $Al_2O_3$	7.0 - 7.6	> 98% $Al_2O_3$	$Al^{3+}: 0.51$
Mg-スピネル	8.8	< $Al_2O_3$	$Mg^{2+}: 0.66$
MgO $Al_2O_3$	8.1		
			$Nb^{5+}: 0.70$
			$Ta^{5+}: 0.73$

既述のとおり、有利な実施例としてフォルステライトー／ペリクレーヌー共晶を選択した。その熱膨張係数は、イットリウムにより安定化されたZrO<sub>2</sub>の熱膨張係数に相応する。表2から、イットリウムにより安定化された二酸化ジルコ

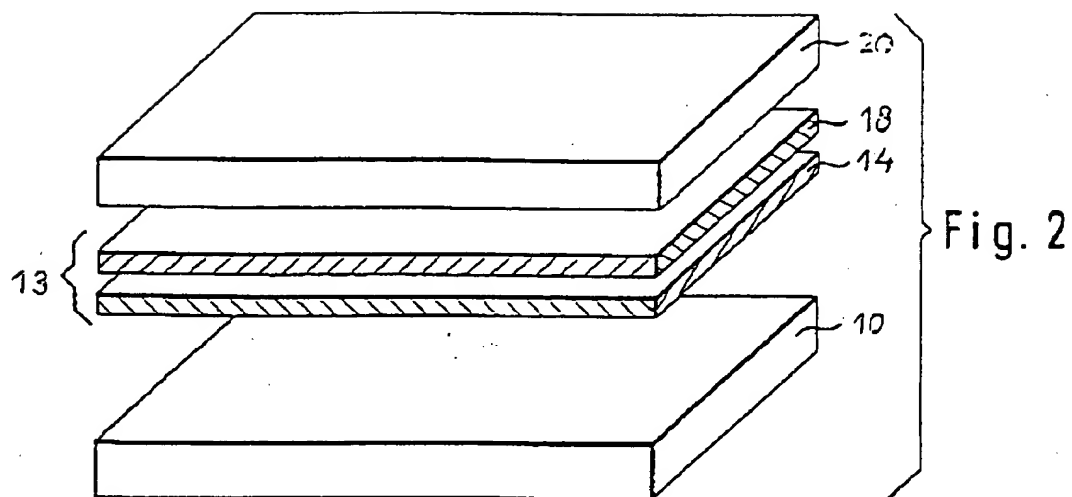
ニウムと絶縁層との相応する組合せを選択することができ、この場合、この選択の際には、絶縁層13の熱膨張係数が、安定化された二酸化ジルコニウムの熱膨張係数と少なくともほぼ同じ程度の大きさであるか又は安定化された二酸化ジルコニウムの熱膨張係数より大きいことが重要である。さらに、選択の際に、相応に良好な熱伝導率に注意を払うことは有利である。上記の材料の熱伝導率は、確かに例外なく $Al_2O_3$ の熱伝導率より小さいが、しかし、上記の材料の熱伝導率は、安定化された二酸化ジルコニウムの熱伝導率より依然として大きい。

絶縁層のための物質の選択の際のもつ1つ別のパラメータは、使用される物質の陽イオン半径である。相応する程度に $Zr^{4+}$ イオン半径からずれた陽イオン半径の選択によって、望ましくない著しい焼結反応が絶縁層13と固体電解質体10の間に生じないことが保証される。

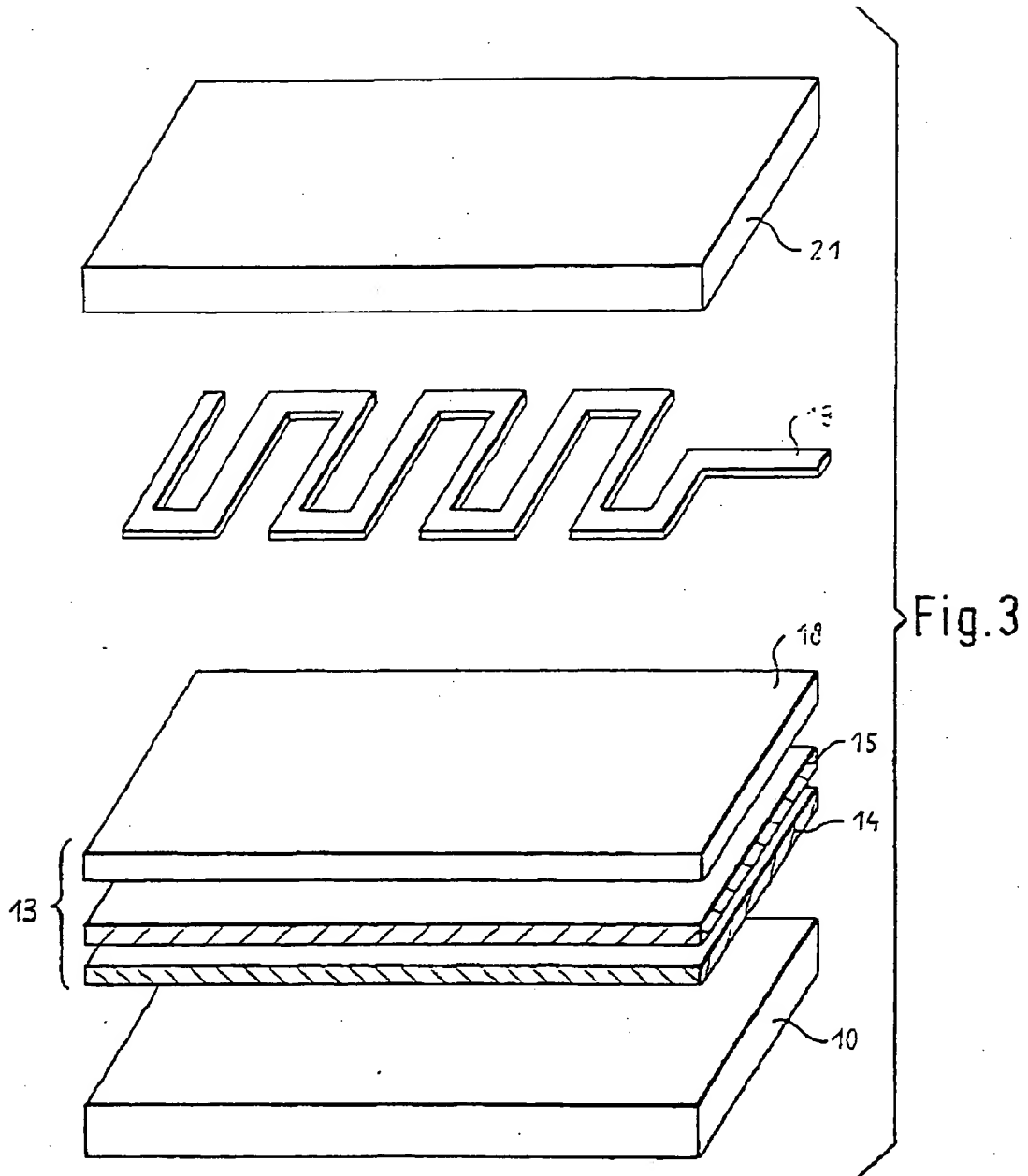
【図1】



【図2】

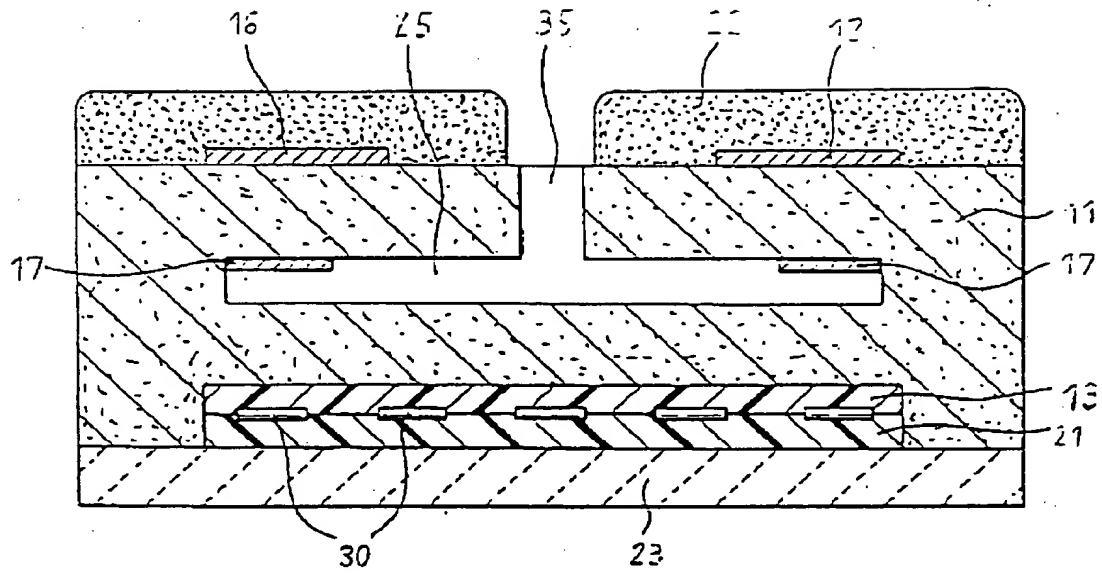


【図3】



【図4】

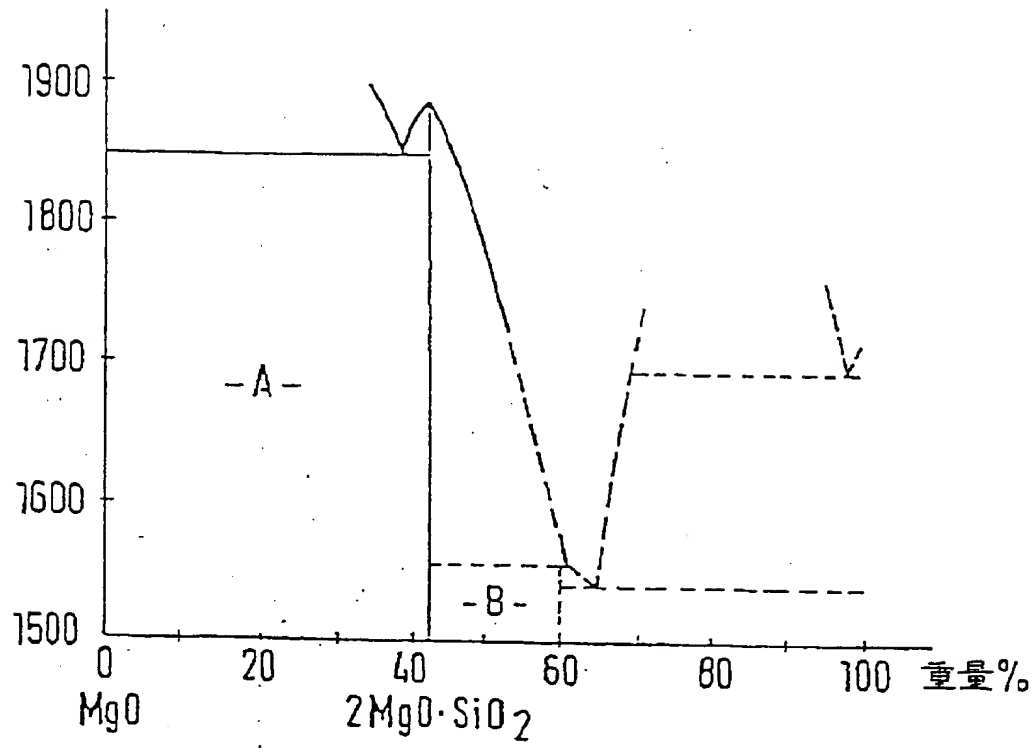
FIG. 4





【図5】

FIG. 5



【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. d Application No.

PCT/DE 94/01397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 G01N27/406 G01N27/407

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE,A,43 03 633 (R. BOSCH) 11 August 1994 see claims	1,3-5, 11,12,14
A	EP,A,0 133 820 (NGK INSULATORS) 6 March 1985 see abstract	1,3-5
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-265012 & JP,A,2 186 254 (FUJIKURA CABLEWORKS) 20 July 1990 see abstract	1,3-5
A	EP,A,0 203 351 (HITACHI) 3 December 1986 see claims	1,3-5
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 1995

Date of mailing of the international search report

17.02.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

CALLEWAERT, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/JP 94/01397

## C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 189 038 (HITACHI) 30 July 1986 cited in the application see abstract ---	1,4,5
A	DE,A,27 46 381 (NISSAN MOTOR) 20 April 1978 see page 15 - page 17, line 6 ---	1,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 270 (P-1225) 9 July 1991 & JP,A,03 090 851 (KYOCERA CORP) 16 April 1991 see abstract ---	1,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 364 (P-1252) 13 September 1991 & JP,A,03 142 353 (KYOCERA CORP) 18 June 1991 see abstract -----	1,3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/JP 94/01397

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4303633	11-08-94	WO-A- 9418553	18-08-94
EP-A-0133820	06-03-85	JP-C- 1805484	26-11-93
		JP-B- 5013261	22-02-93
		JP-A- 60036948	26-02-85
		CA-A- 1210812	02-09-86
		US-A- 4559126	17-12-85
EP-A-0203351	03-12-86	JP-B- 6001256	05-01-94
		JP-A- 61241658	27-10-86
		JP-B- 5021425	24-03-93
		JP-A- 62050658	05-03-87
EP-A-0189038	30-07-86	JP-B- 6046189	15-06-94
		JP-A- 61170650	01-08-86
		CA-A- 1227539	29-09-87
		US-A- 4650560	17-03-87
DE-A-2746381	20-04-78	JP-C- 1122955	12-11-82
		JP-A- 53048594	02-05-78
		JP-B- 56017019	20-04-81
		GB-A- 1588176	15-04-81
		US-A- 4107019	15-08-78

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), BR, CN, JP, KR, U  
S

(72)発明者 グルーエンヴァルト, ヴェルナー  
ドイツ連邦共和国 70839 ゲルリンゲン  
レーマーヴェーク 8

(72)発明者 デ ラ プリータ, クラウディオ  
ドイツ連邦共和国 70569 シュツットガ  
ルト シュヴァルツヴァルトシュトラッセ  
81

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-241658

(43)Date of publication of application : 27.10.1986

(51)Int.Cl.

G01N 27/58

(21)Application number : 60-082388

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 19.04.1985

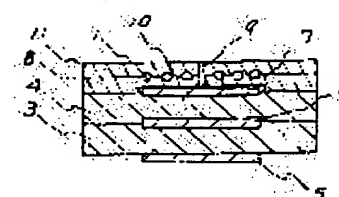
(72)Inventor : IWAMURA RYOJI  
MUROOKA HIDEYASU  
FUJITA TAKESHI  
UENO SADAYASU

## (54) OXYGEN SENSOR ELEMENT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oxygen sensor element which can be efficiently heated by laminating an insulator layer on one side of solid electrolytes provided with electrodes and providing directly a heater for heating the oxygen sensor element thereon.

CONSTITUTION: Electrodes 5W7 are formed on a green sheet consisting of the solid electrolytes 3, 4 composed essentially of  $ZrO_2$ . The heater 1 is provided to an insulating layer 8 consisting of the insulator composed essentially of  $Al_2O_3$  on one side of the electrode forming surface. A thin insulation film layer consisting essentially of  $Al_2O_3$  to which an oxide binder of  $Al_2O_3-SiO_4-MgO$  or  $Al_2O_3-SiO_2$  to be solutionized with both of the electrolytes 3, 4 or the layer 8 or incorporated with the binder therein is provided at the boundary between the electrolytes 3, 4 and the layer 8. The electrolytes 3, 4 and the layer 8 are pressurized, tightly adhered and sintered to form the tightly adhered joint structure. The oxygen sensor element contg. the heater 1 united to the oxygen sensor element and insulated electrically therefrom is thus obt'd.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-241658

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月27日

G 01 N 27/58

B-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸素センサ素子およびその製造方法

⑯ 特 願 昭60-82388

⑰ 出 願 昭60(1985)4月19日

⑱ 発 明 者 岩 村 亮 二 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 室 岡 秀 保 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 藤 田 毅 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 上 野 定 寧 勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所佐和工場内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 酸素センサ素子およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 酸素イオン伝導性の固体電解質形酸素センサ素子において、 $ZrO_2$ を主成分とする固体電解質に電極を形成して酸素センサ素子を構成し、該酸素センサ素子の電極形成面の片側に、ヒータを形成した $Al_2O_3$ を主成分とする絶縁体層を、被測定ガス導入室が構成されるように設け、上記固体電解質あるいは上記絶縁体層には、双方に固溶する酸化物系の結合剤を所定量添加するか、もしくは該酸化物系の結合剤を所定量含有した $Al_2O_3$ を主成分とする絶縁体薄膜層を、上記固体電解質と上記絶縁体層との界面に設けて、上記固体電解質と上記絶縁体層とを密着接合構造とすることを特徴とするヒータ内蔵形の酸素センサ素子。

2. 上記酸化物系の結合剤は、 $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ 系もしくは $Al_2O_3-SiO_2$ 系の酸化物であって、主成分として $Al_2O_3$ が10～40重量%、 $SiO_2$ が

50～70重量%、 $MgO$ が35重量%以下を含む成分組成であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸素センサ素子。

3. 上記固体電解質あるいは上記絶縁体層もしくは上記絶縁体薄膜層に含有させる上記成分組成の酸化物系結合剤の添加量は、5～15重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の酸素センサ素子。

4.  $ZrO_2$ を主成分とする固体電解質からなるグリーンシート上に電極を形成して酸素センサ素子を構成し、該酸素センサ素子の電極形成面の片側に、 $Al_2O_3$ を主成分とする絶縁体からなるグリーンシート上にヒータを形成した絶縁体層を、被測定ガス導入室が構成されるように設け、上記固体電解質あるいは上記絶縁体層には、双方に固溶する酸化物系の結合剤を所定量添加するか、もしくは該酸化物系の結合剤を所定量含有した $Al_2O_3$ を主成分とする絶縁体薄膜層を、上記固体電解質と上記絶縁体層との界面に設けて、上記固体電解質と上記絶縁体層とを加圧し、密着して、焼結する

ことを特徴とするヒータ内蔵形の酸素センサ素子の製造方法。

### 1. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の利用分野〕

本発明は、酸素イオン伝導性の固体電解質（以下単に固体電解質という）を用いた自動車エンジンの空燃比制御あるいは暖房器等の燃料制御のための酸素センサに係り、特にその機能を十分に発揮させるために加熱用ヒータを内蔵させた酸素センサ素子およびその製造方法に関するものである。

#### 〔発明の背景〕

現在、実用化されている酸素センサ素子の基本は、固体電解質をはさんで設けた一方の電極に被測定ガス（酸素分圧を  $P_g$  とする）を接触させ、他方に設けた電極には基準ガス（酸素分圧を  $P_r$  とする）を接触せしめて、その  $P_g$  と  $P_r$  の差をネルンストの式（ $V = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_g}{P_r}$ ）で表わされる信号電圧（ $V_0$ ）として検出するものである。このような信号電圧を取出すためには、固体電解質中に酸素イオンが流れる必要があるが、固体電解質とし

て  $Y_2O_3$  で安定化した  $ZrO_2$  を用いた場合には、その信号電圧は素子温度が約  $500^\circ\text{C}$  以上にならないと得られないという問題がある。

自動車における燃焼制御は、排気ガスを被測定ガスとして、その排気ガス中の酸素濃度を酸素センサ素子によって測定し、理想的に燃焼させるように空気と燃料の比を調節するものである。しかしながら、自動車の燃焼を大幅に低減するためには、エンジン始動時からこの空燃比制御システムを作動させる必要があり、高温の排気ガスにより素子温度が  $500^\circ\text{C}$  以上になるまでは、別途ヒータにより素子を暖める必要が生じる。第5図は、従来の傍熱形ヒータを有する酸素センサの概略構造を示す縦断面図であって、第6図は酸素センサ素子部の構造を示す第5図のA-A'断面図である。図に示すごとく、ヒータ1として酸素センサ素子2の周囲にニクロム線または白金線などを巻いて加熱していたが、このような傍熱形では素子の加熱速度が遅く、また、熱が有効に伝達されないために素子の加熱に多くの電力を要し、酸素センサ

素子2とヒータ1との距離が離れているために温度の制御がばらつく等の問題があった。（特開昭52-72286、56-130649）

他方、ヒータを酸素センサ素子上に密着して形成するには高温での絶縁性に優れた材料で絶縁する必要があるが、このような材料は固体電解質とはほとんど反応しないためにヒータの密着形成が非常に困難であった。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解消し、効率よく素子を加熱することができるヒータを内蔵した酸素センサ素子およびその製造方法を提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

本発明は、効率よく酸素センサ素子を加熱するために、素子加熱用のヒータを酸素センサ素子に密着して形成させることを骨子とするものである。

すなわち、本発明者らは、セラミックグリーンシート（Ceramic Green Sheet）法によって形成される酸素センサ素子は、例えば第6図に示すど

とく、酸素イオン伝導性の固体電解質3、4に電極5、6、7が設けられている。そして、素子の動作機能は、多孔質電極6の空孔を基準酸素室として、この酸素量と電極7における被測定ガスの酸素量とを比較する。この時、電極6、7間で消費された酸素、つまり電極6から電極7に流れた酸素に相当する酸素量を電極5から電極6に流して補充する機構になっている。この酸素センサ素子を直接加熱するには、例えば第2図に示すごとく、電極7が設けられている固体電解質4の片側に絶縁体層8を、積層して、その上に直接素子を加熱するヒータを設ければよいという知見に基づいて本発明を完成するに至った。

本発明は、酸素イオン伝導性の固体電解質形酸素センサ素子において、例えば第1図に示すごとく、 $ZrO_2$  を主成分とする固体電解質3、4からなるグリーンシート上に電極5、6、7を形成した酸素センサ素子の電極形成面の片側に、 $Al_2O_3$  を主成分とする絶縁体からなるグリーンシートにヒータ1を形成した絶縁体層8を、被測定ガス導



入室である排気ガス導入室10が構成されるように設け、上記固体電解質3, 4あるいは上記絶縁体層8の双方に固溶する $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ 系または $Al_2O_3-SiO_2$ 系の酸化物である結合剤を添加するか、もしくは該結合剤を含有した $Al_2O_3$ を主成分とする絶縁体薄膜層を、上記固体電解質3, 4と上記絶縁体層8の界面に設けて、上記固体電解質3, 4と上記絶縁体層8とを加圧し密着させて焼結することによって得られる、酸素センサ素子と一体でしかも電気的に絶縁されたヒータ1を内蔵する酸素センサ素子およびその製造方法に関するものである。

本発明の酸素センサ素子におけるヒータを内蔵した絶縁体層8は、焼結後の酸素センサ素子との密着性が同時に要求される。一般に、高温での絶縁性に優れた材料として $Al_2O_3$ を挙げることができるが、 $ZrO_2$ と $Al_2O_3$ とはほとんど反応せず固溶しない。この問題を解決する方法として、 $ZrO_2$ および $Al_2O_3$ の双方と反応する材料を、固体電解質3, 4と絶縁体層8との界面に用いるか、ある

7

有する部分である。

まず、 $Y_2O_3$ で部分安定化した $ZrO_2$ 粉末に、有機結合剤、可塑剤、有機溶剤などを加えてスラリー状にした後、ドクターブレード法のスリッパキャストリングにより板状のセラミック成形体(グリーンシート、厚さ0.25mm)を作製する。次にこのグリーンシートを所定の寸法、形状に切断した後、第1図および第2図に示す固体電解質3のグリーンシート上に、白金粉末を有機物でペースト状にした材料(白金ペースト)を用い、スクリーン印刷法によって第1電極5および第2電極6を形成し、固体電解質4のグリーンシートには第3電極7を上記と同じ白金ペーストを用いて形成した。また、電極7上には被測定ガス室である排気ガス導入室10を焼結後形成するために、第3図に示す有機物層12を施した。さらに、絶縁体層8には $Al_2O_3$  90重量部に、30wt%  $Al_2O_3$  - 53wt%  $SiO_2$  - 17wt%  $MgO$ の成分組成の酸化物からなる結合剤10重量部を添加し混合して、上記と同じ手法によって厚さ0.15mmの絶縁体のグ

9

いは固体電解質3, 4または絶縁体層8のいずれかに上記材料を添加すればよいことになる。しかも短時間で焼結反応を行なわせるためには、焼結時に液相を形成する材料が望ましく、この目的を達成する材料として、 $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ 系または $Al_2O_3-SiO_2$ 系の酸化物が好ましく、特にその成分組成比は状態図からいって、 $Al_2O_3$  10~40重量(wt)%,  $SiO_2$  50~70wt%,  $MgO$  35wt%以下のものがよく、上記成分組成の酸化物の添加量は、焼結後の密着性からいって5~15wt%の範囲が好ましい。

#### 〔発明の実施例〕

以下に本発明の実施例を挙げ、図面に基づいてさらに詳細に説明する。第1図は本発明の一実施例であるヒータ内蔵形の酸素センサ素子の構造を示す横断面図であり、第2図は第1図の本発明による酸素センサ素子の要部の構造を示す横断面図で、第3図は第1図における本発明の酸素センサ素子の製造工程を示す図である。図において同一符号を付したものは、同一部品または同一性能を

8

リーンシートを作製した。これを上記と同じ寸法、形状に切断した後、被測定ガスである排気ガス導入孔9を加工し、上記と同じ白金ペーストを用いスクリーン印刷法によってヒータ1を形成し、さらにヒータ1の上に、白金保護のために、排気ガス導入孔9を設けた絶縁体層11を載せ、90℃の温度で、30  $Kgf/cm^2$ の圧力条件でホットプレスして密着させた後、1500℃×2h 大気中で焼結した。焼結後、固体電解質4の $ZrO_2$ と絶縁体層8の $Al_2O_3$ の界面付近には反応相が観察され、強固な接着が得られた。そして、上記のヒータを用いて酸素センサ素子の加熱テストを行なった結果を第4図に示す。図から明らかなどく、素子を800℃に加熱するに要する電力は約7Wで、従来の傍熱形ヒータの100Wに比べて1/10以下の電力で済む。

ここで、結合剤として $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ 系の化合物を用いたが、これは素子の焼結温度(1500℃)以下で熔融し、 $Al_2O_3$ の焼結を促進させ、かつ $ZrO_2$ との焼結収縮量を整合させるためであり、

この焼結収縮量は  $ZrO_2$  および  $Al_2O_3$  のそれぞれの粒度分布などで整合させることも可能である。また、結合剤として  $Al_2O_3-SiO_2$  系の化合物を用いることも可能であり、結合剤の成分組成としてその状態図から、 $Al_2O_3$  10～40wt%、 $SiO_2$  50～70wt%、 $MgO$  3.5wt%以下のものが使用可能である。そして、結合剤の添加量は15重量部より多くなると焼結時に発生する液相量が多くなりすぎて焼結炉内に設置する焼結台と反応するという問題が生じ、また5重量部未満であると  $ZrO_2$  との反応相が十分に得られなくなり強固な接着が得られなくなるので、5～15wt%の範囲が好ましい。

#### 〔発明の効果〕

以上詳細に説明したごとく、本発明によるヒータを内蔵した酸素センサ素子は、酸素センサ素子を低電力で加熱することができ、しかも固体電解質形酸素センサを室温あるいはそれ以下の温度雰囲気においても十分に作動させることが可能となる。したがって、このヒータ内蔵の固体電解質形

酸素センサ素子を用いて、例えば、自動車エンジンの燃焼制御を行なった場合、アイドル時の時点より高精度に燃焼制御を行なうことができるので約10%の燃費の低減が可能である。

また、本発明のヒータを内蔵した固体電解質形酸素センサ素子は、簡単な工程で、容易に製作することが可能であり、産業上の利用価値は極めて大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例であるヒータ内蔵形の酸素センサ素子の構造を示す横断面図、第2図は第1図の本発明による酸素センサ素子の要部の構造を示す横断面図、第3図は本発明による酸素センサ素子の製造工程を示す図、第4図は本発明のヒータを内蔵した酸素センサ素子の加熱特性を示す図、第5図は従来の傍熱形ヒータを有する酸素センサの概略構造を示す縦断面図、第6図は第5図における酸素センサ素子の断面構造を示すA-A'断面図である。

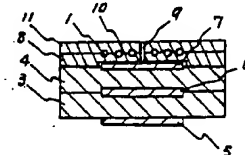
1…ヒータ、2…酸素センサ素子、3、4…固

11

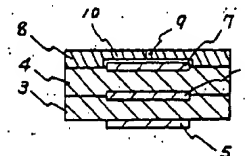
12

体電解質、5、6、7…電極、8、11…絶縁体層、9…排気ガス導入孔、10…排気ガス導入室、12…有機物層。

第1図

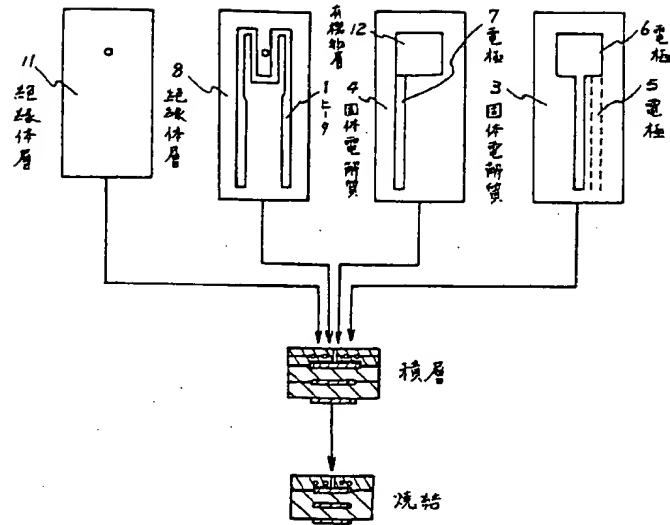


第2図

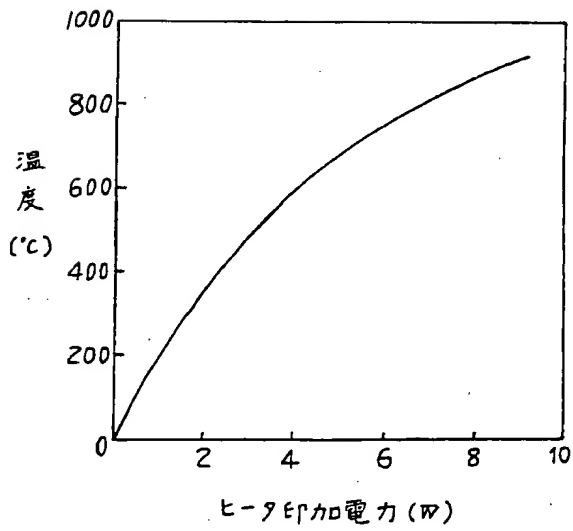


代理人弁理士 小川 勝 男

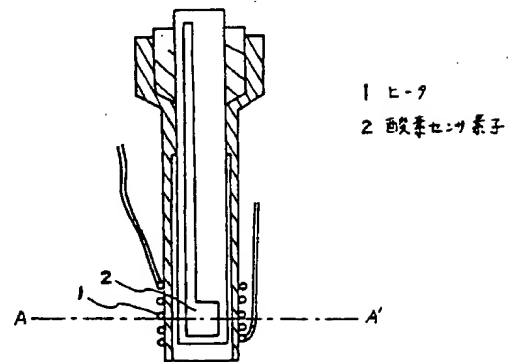
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

